



AUSGEGEBEN AM
18. OKTOBER 1956

DEUTSCHES PATENTAMT

PATENTSCHRIFT

№ 950 799

KLASSE 22 e GRUPPE 7 02

INTERNAT. KLASSE C 09 b

B 19981 IV b / 22 e

Dr. Erwin Plankenhorn, Ludwigshafen/Rhein, Dr. Fritz Mühlbauer,
Ludwigshafen/Rhein, Dr. Robert Zell, Ludwigshafen/Rhein,
und Dr. Hellmuth Fischer, Ludwigshafen/Rhein
sind als Erfinder genannt worden

Badische Anilin- & Soda-Fabrik Aktiengesellschaft, Ludwigshafen/Rhein

Verfahren zur Herstellung von Pigmentfarbstoffen

Patentiert im Gebiet der Bundesrepublik Deutschland vom 13. April 1952 an

Patentanmeldung bekanntgemacht am 19. April 1956

Patenterteilung bekanntgemacht am 27. September 1956

Es ist bekannt, daß metallfreies Phthalocyanin in drei Modifikationen existiert, die sich in ihren färberischen und physikalischen Eigenschaften, insbesondere in ihrem Gitteraufbau, in charakteristischer Weise unterscheiden. Unter diesen Modifikationen haben lange Zeit nur die α - und γ -Modifikationen wegen ihrer färberischen Eigenschaften als Pigmente technisches Interesse erlangen können. Neuerdings ist es jedoch auch gelungen, die β -Modifikation des metallfreien Phthalocyanins in einer färberisch wertvollen Pigmentform zu erhalten, indem man, beispielsweise nach den Verfahrensweisen der deutschen Patentschrift 861 301 bzw. der USA.-Patentschrift 2 556 729, entweder die α - oder die rohe β -Form des metallfreien Phthalocyanins in Anwesenheit organischer Lösungsmittel mit oder ohne Mahlhilfsstoff vermahlt.

Anders liegen die Dinge bei den metallhaltigen Phthalocyaninen, wie dem Kupfer-Phthalocyanin, bei dem eine γ -Modifikation bisher überhaupt noch nicht beobachtet wurde. Hier läßt sich nach der USA.-Patentschrift 2 486 304 die α -Modifikation durch Mischen mit Salz und organischem Lösungsmittel in eine lösungsmittelbeständige Form der β -Modifikation überführen. Schließlich kann man nach der USA.-Patentschrift 2 540 775 aus der wäßrigen Dispersion einer amorphen Form der α -Modifikation durch Zumischen einer organischen, wasserunlöslichen Flüssigkeit und Rühren eine mikrokristalline Form der α -Modifikation erhalten, wobei also keine Änderung der Modifikation und infolgedessen auch keine Farbtonänderung eintritt. Es wurde nun gefunden, daß man auch die γ -Modifikation des metallfreien Phthalocyanins in

eine färberisch sehr wertvolle Form der β -Modifikation umwandeln kann, wenn man sie in Anwesenheit von unter normalen Bedingungen flüssigen organischen Mitteln und von Mahlhilfsstoffen zerkleinert, insbesondere in Vorrichtungen, deren Mahlorgane durch Druck, Reibung, Scherung, Stoß oder Schlag zerkleinernd wirken.

Dieses Ergebnis ist neu und überraschend, denn es war nicht vorauszusehen, daß sich auch die γ -Form in Anwesenheit von organischen Lösungsmitteln in eine färberisch wertvollere Form der β -Modifikation umlagern läßt. Das neue Verfahren stellt nicht nur eine wertvolle Ergänzung der Erkenntnisse über die Umlagerungsfähigkeit der drei Modifikationen des metallfreien Phthalocyanins dar, sondern es bereichert die Technik in erheblichem Maße, da die γ -Modifikation des metallfreien Phthalocyanins leicht zugänglich ist (vgl. FIAT Final Report Nr. 1313, S. 292 und 293) und bei ihrer Umwandlung gemäß diesem Verfahren zu einem technisch wertvollen, einheitlichen Farbstoff eines bestimmten, von dem des Ausgangsfarbstoffs verschiedenen Farbtönen führt.

Geeignete, unter Normalbedingungen flüssige, organische Verbindungen sind beispielsweise Alkohole, Ketone, Aldehyde, Ester, aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe und deren Halogenabkömmlinge und heterocyclische Verbindungen, wie Dioxan oder Tetrahydrofuran. Der Siedepunkt dieser Verbindungen soll zweckmäßig nicht unter 50° und nicht über 250° liegen.

Bei der Auswahl eines geeigneten organischen Mittels wird man sich außer durch betriebliche Überlegungen, wie Betriebssicherheit oder bequeme Wiedergewinnung, vor allem durch solche wirtschaftlicher Natur lenken lassen. Dies gilt auch für die Auswahl der Mahlhilfsstoffe. Als solche eignen sich zahlreiche anorganische und organische Verbindungen, wie Natriumchlorid, wasserfreies Natriumsulfat oder Alkaliphosphate, wasserfreies Calciumchlorid, Calciumcarbonat, Kalium- oder Natriumhydroxyd, Borsäure, Blancfix, Lithopone, Phthalsäureanhydrid, Harnstoff, Zucker oder Gemische dieser. Sie sollen vor allem gut wirksam sein, insbesondere nicht weicher sein als die zu mahlende γ -Modifikation des metallfreien Phthalocyanins. Besonders geeignet sind sehr harte Mahlsubstrate, die aber in der verwendeten Mahlvorrichtung noch gut zerkleinerbar sind, oder man benutzt sie von vornherein in feinverteilter Form. Man wird bei der Auswahl auch darauf bedacht sein, daß das Mahlsubstrat gegen die jeweils gewählte organische Flüssigkeit beständig ist.

Soll das Endprodukt, die wertvolle Pigmentform der β -Modifikation des metallfreien Phthalocyanins, frei von Substrat gewonnen werden, dann benutzt man solche Mahlhilfsstoffe, die sich nach beendetem Mahlen leicht entfernen lassen, beispielsweise durch eine Extraktion mit Wasser. Die Extraktion führt man technisch vorteilhaft im gleichen Arbeitsgang durch, in welchem die Entfernung des organischen Mittels, z. B. durch Wasserdampfdestillation, erfolgt. Will man da-

gegen einen Pigmentverschnitt herstellen, etwa eine Trockenfarbe der Art, wie man sie durch Verkollern eines Pigments mit einem Substrat erhält, so wählt man als Mahlhilfsstoff eine schwerlösliche Verbindung, etwa Blancfix, die nach Fertigstellung des Pigments als ein Bestandteil im Endprodukt verbleibt.

Die für das vorliegende Verfahren geeigneten Zerkleinerungsvorrichtungen sollen im wesentlichen durch Druck, Reibung, Scherung, Stoß oder Schlag von Mahlorganen wirken (vgl. Ullmann, Enzyklopädie der technischen Chemie, 3. Auflage, S. 620, 625, 628, 726 und 727, Verlag Urban und Schwarzenberg, 1951). Dementsprechend sind Kugelmühlen, Stabmühlen, Walzenmühlen, Schwingmühlen, Kollergänge, Knetter u. dgl. besonders geeignet.

Die Zusammensetzung des Mahlgutes, also des Gemisches aus Pigment, Mahlhilfsstoff und organischer Flüssigkeit, ist der Art der verwendeten Zerkleinerungsvorrichtung anzupassen. Während beispielsweise in einer Kugelmühle oder Schwingmühle ein Mahlgut von pulveriger oder auch dünnflüssiger Beschaffenheit gut verarbeitbar ist, soll das in einem Knetter zu zerkleinernde Mahlgut eine teigige, zügige Beschaffenheit haben, damit die scherend wirkenden Kräfte der bewegten Knetarme Angriffsmöglichkeiten haben.

Die Mengenverhältnisse im Mahlgut müssen der jeweils verwendeten Mahlvorrichtung angepaßt werden, andererseits werden oft auch wirtschaftliche und verfahrensmäßige Überlegungen eine Rolle spielen; die Menge des Mahlhilfsstoffes im Verhältnis zum Pigment soll eine gewisse, von Fall zu Fall schwankende Mindestmenge nicht unterschreiten, damit das Verfahren überhaupt oder in wirtschaftlich vertretbaren Zeiten durchführbar ist. Im allgemeinen steigt mit der verwendeten Menge des Mahlhilfsstoffes die Geschwindigkeit der Umwandlung der γ -Modifikation in die färberisch wertvolle β -Form.

Erhöhte Temperatur wirkt ebenfalls beschleunigend; dies gilt vor allem bei der Durchführung des Zerkleinerungsvorganges im Knetter. Im übrigen sind der Anwendung höherer Temperaturen durch den Siedepunkt der organischen Flüssigkeiten Grenzen gesetzt.

Nach beendigter Umwandlung wird die verwendete organische Flüssigkeit beispielsweise durch Destillieren, gegebenenfalls unter vermindertem Druck, oder auch durch eine Wasserdampfdestillation entfernt und vorteilhaft regeneriert, das Mahlsubstrat wird gegebenenfalls durch Extraktion mit Wasser und bzw. oder verdünnten Säuren entfernt. In letztem Falle werden auch etwa vorhandene Fremdmetalle, die sich durch den Mahlvorgang in das Mahlgut eingeschlichen haben, entfernt. Das Pigment oder gegebenenfalls der Pigmentverschnitt wird dann durch Absaugen abgetrennt, gewaschen und in bekannter Weise getrocknet.

Die nach dem vorliegenden Verfahren erhaltenen Pigmentfarbstoffe zeichnen sich durch einen grünstichigen Blautönen, Brillanz und vor allem

durch absolute Beständigkeit gegen organische Mittel, vor allem gegen aromatische Kohlenwasserstoffe, aus; sie besitzen keine Neigung zur Rekristallisation in Anwesenheit dieser Lösungsmittel, d. h. sie verlieren im Gegensatz zur α - und γ -Form des metallfreien Phthalocyanins in Berührung mit organischen Mitteln weder an Farbstärke noch an sonstigem färberischem Wert. Wegen ihres hohen Dispersitätsgrades, der Reinheit des Farbtons und der absoluten Lösungsmittelbeständigkeit eignen sich die nach vorliegendem Verfahren erhaltenen Pigmente hervorragend zum Färben von Lacken der verschiedensten Zusammensetzung, Kunststoffen, Kautschuk, für den textilen Pigmentdruck oder für lithographische Farben. Ein besonderer Vorzug ist ihre Eignung zur Herstellung von reinen Grüntönen im Gemisch mit Gelbpigmenten.

Wenn es auch das wesentliche Ziel des neuen Verfahrens ist, eine färberisch wertvolle Form der β -Modifikation des metallfreien Phthalocyanins aus dessen γ -Modifikation herzustellen, so kann man gewünschtenfalls das Verfahren auch so lenken, daß im Endprodukt neben der gewünschten Form der β -Modifikation auch mehr oder weniger große Anteile, z. B. 20% der γ -Modifikation, erhalten bleiben. Solche Gemische zeichnen sich bei nur unwesentlich verringerter Beständigkeit gegen Lösungsmittel vor der reinen β -Form durch eine etwas höhere Farbstärke aus und sind deshalb ebenfalls von technischem Interesse.

Beispiel

In eine Schwingmühle von etwa 1,5 l Nutzhalt, welche mit Stahlkugeln von 12 mm Durch-

messer beschickt ist, füllt man ein Gemisch aus 60 g metallfreiem Phthalocyanin in der γ -Form und 540 g Natriumchlorid; zu diesem Gemisch gibt man noch 10 g Xylol und vermahlt das Ganze 20 Stunden lang. Dann trennt man das Mahlgut von den Kugeln ab, nimmt es in 5 l Wasser auf und erhitzt es nach Zusatz von 30 cm³ verdünnter Salzsäure zum Sieden, wobei man etwa abdestilliertes Xylol wiedergewinnen kann. Dann saugt man heiß ab, wäscht den Rückstand so lange mit Wasser aus, bis das Filtrat frei von Chlorionen ist und trocknet ihn im Luftschrank bei 60 bis 70°. Der mit einer Ausbeute von 57 g erhaltene Farbstoff läßt sich leicht zu einem brillanten Pulver von ausgezeichneten Pigmenteigenschaften zerkleinern; nach dem Röntgendiagramm handelt es sich um die β -Modifikation des metallfreien Phthalocyanins. Ihr Farbton ist grünstichiger als der des Ausgangsfarbstoffes. Er ist beständig gegen Lösungsmittel und daher besonders zum Pigmentieren von Lacken geeignet.

PATENTANSPRUCH:

Verfahren zur Herstellung von Pigmentfarbstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß man die γ -Modifikation des metallfreien Phthalocyanins in Anwesenheit von unter normalen Bedingungen flüssigen organischen Mitteln und von Mahlhilfsstoffen zerkleinert, insbesondere in Vorrichtungen, deren Mahlorgane durch Druck, Reibung, Scherung, Stoß oder Schlag zerkleinernd wirken.

In Betracht gezogene Druckschriften:
USA.-Patentschriften Nr. 2 486 304, 2 540 775.